

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—123903

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和56年(1981)9月29日

A 01 N 27/00

6526—4H

発明の数 1

31/04

6526—4H

審査請求 有

31/08

6526—4H

33/06

6464—4H

33/18

6464—4H

35/04

6526—4H

37/18

6526—4H

37/34

6526—4H

43/06

7055—4H

43/40

7055—4H

43/78

7055—4H

(全 9 頁)

⑮ 殺線虫組成物

105号

⑯ 特 願 昭55—27155

⑰ 出 願 人 兼商株式会社

⑱ 出 願 昭55(1980)3月4日

東京都千代田区丸の内2丁目4

⑲ 発 明 者 鈴木昭憲

番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 中村稔

外4名

千葉市園生町1320園生住宅1棟

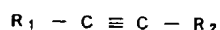
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 殺線虫組成物

2. 特許請求の範囲

一般式



(式中 R_1 , R_2 はアルケニル基、アルキニル基
または芳香族基を示す)

であらわされる化合物から選ばれる少なくとも
一種または二種以上の化合物を有効成分として含
有することを特徴とする殺線虫組成物。

3. 発明の詳細な説明

近年農作物に対する植物寄生性土壌線虫が生産
阻害の大きな要因として注目され、特に露作作物
の多様化による野菜の種類の増加と連作によつて
被害が年々増加する傾向にあることから、その防
除対策が強く望まれており、安全で有効な薬剤の
開発が望まれている。

本発明者等はアセチレン基を有する化合物につ
いての広範囲にわたる研究の結果、一般式が
 $R_1 - C \equiv C - R_2$ (式中 R_1 , R_2 はアルケニル基、
アルキニル基または芳香族基を示す) で表わされ
る化合物群の浸漬法における殺線虫試験で高い効
果を有することを見出し本発明を完成させた。

本発明に係る化合物を示すアセチレン誘導体の
一般式において、アルケニル基とはビニル基であ
るか、またはアルキル基、アルケニル基、芳香族
基、カルボキシ基、ハロゲン原子等で置換され
たアルケニル基を示す。

次にアルキニル基とは、アルキル基、アルケニ
ル基、芳香族基、カルボキシ基等で置換された

アルキニル基を示す。

また、芳香族基とはフェニル基であるか、または塩素などのハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、ニトロ基等で置換されたフェニル基とチエニル基、ピリジル基、フリル基、チアゾール基等の複素環芳香族基を示す。

次に、アセチレン誘導体類を第1表に例示するが、第1表に例示した化合物は本発明に係るアセチレン類の種類を限定するものではない。

本発明に係る化合物は一般に次のようにして製造することが出来る既知化合物である。

例えばあらかじめ調整した銅アセチリドをピリジンまたはDMF中で40～100℃でハロゲンアルケンと縮合させる方法である。

(J.Burdon, et al., Chem. Commun., 1967, 1259)。

また別法として一置換アセチレンとハロゲンアルケンのジエチルアミン溶液に触媒量のヨウ化鉛(II)とパラジウム錯体を加えると室温で円滑にカップリングが起る。


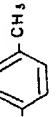
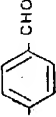
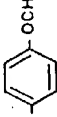
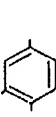
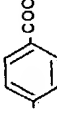
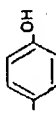
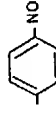
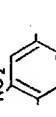
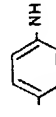

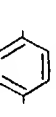
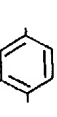
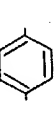
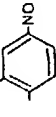
(L.Cassar, J. Organomet. Chem., 93, 253 (1975))


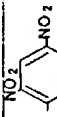

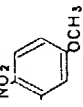
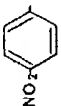
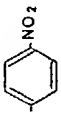
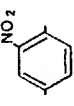

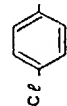

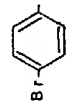

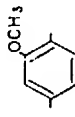

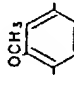

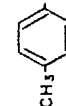
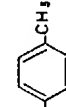
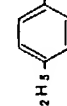
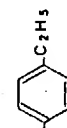
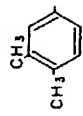
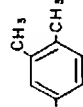
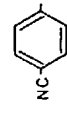
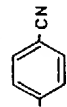

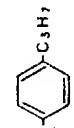
本発明者らは主にこの方法により合成を行つた。


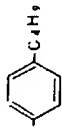
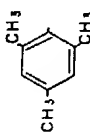
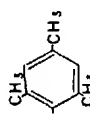

















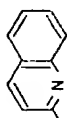






ジアセチレン系化合物はエリントン (Eglinton) のカップリング法 (G.Eglinton, W.McCrae, Adv. Org. Chem., 4, 225 (1963)) により製造される。

即ち、過剰の酢酸銅(II)を加えたモノ置換アセチレンのピリジン溶液を60～70℃に加熱すると容易に得られる。

第1表
一般式 $R_1-C\equiv C-R_2$

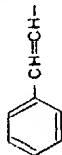
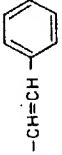
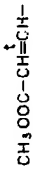
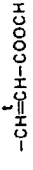
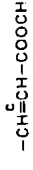
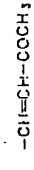
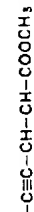
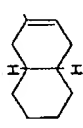

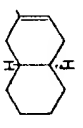
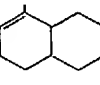
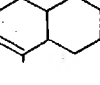



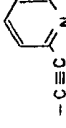
化合物番号	R ₁	R ₂	融点
1			mp 7.8℃
2	"		mp 98～98.5℃
3	"		mp 89～90℃
4	"		mp 58～59℃
5	"		mp 22/～22.2℃
6	"		mp 83～84℃
7	"		mp 119～120℃
8	"		mp 53～54℃
9	"		mp 128～129℃
10			mp 91～92℃
11	"		mp 156～157℃
12	"		mp 69～71℃
13	"		mp 112～112.5℃



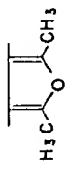
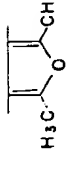
化合物番号	R ₁	R ₂	物 性
14			mp 205~206℃
15	"		mp 128~129℃
16	"		mp 64~65℃
17			mp 210~212℃
18			mp 189~190℃
19			mp 178~179℃
20			mp 182~184℃
21			mp 126~127℃
22			mp 63~64℃
23			mp 136℃
24			mp 71.5~72.5℃
25			mp 143~144℃
26			mp 252~255℃
27			mp 69.5~70.5℃

化合物番号	R ₁	R ₂	物 性
28			mp 41~42℃
29			mp 127.5~128.5℃
30			mp 50~50.5℃
31			mp 101~102℃
32			mp 34℃
33			mp 69~70℃
34			bp 74℃/0 mm
35			mp 92.5~94℃
36			mp 99~100℃
37			mp 119~121℃
38			mp 135.5~136℃
39			mp 40~41℃
40			bp 159~162℃/2mm
41			bp 120~121℃/1.5mm

化合物番号	R ₁	R ₂	物性
42		$\text{CH}(\text{OEt})_2$	bp 113~114°C/0.5mm
43			mp 64~65°C
44			mp 41~42°C
45			mp 133~137°C
46			bp 143~5°C/1mm
47			mp 60~62°C
48		$-\text{CH}=\text{CH}_2$	bp 50~52°C/1mm
49		$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	bp 87~89°C/7mm
50		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	mp 96°C
51		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	bp 66~67°C/1mm
52			bp 90°C/1mm
53			bp 117~118°C/1.5mm
54		$-\text{C}\equiv\text{CH}$	n_D^{20} 1.616
55		$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	mp 88~90°C

化合物番号	R ₁	R ₂	物性
56		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	mp 86°C
57		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	mp 60~62°C
58		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	bp 150~152°C/1mm
59		$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	mp 139~140°C
60		$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	mp 87.5~88°C
61		$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	mp 258°C
62		$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	mp 263~264°C
63		$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	mp 285~286°C
64		$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	mp 183~184°C
65			mp 58.5~60°C
66			bp 103~104°C/25mm
67			bp 126~128°C/3mm
68			bp 115~117°C/2mm
69			bp 137~139°C

化合物番号	R ₁	R ₂	物 性
70			mp 13/-/32℃
71			mp 120℃
72	"		mp 68~70℃
73	"		mp 76~77℃
74	"		mp 106℃
75			bp 132~/40℃/3mm
76		"	bp 152~/56℃/3mm
77			bp 176~/80℃
78			mp 178~/79℃
79			mp 154~/55℃

化合物番号	R ₁	R ₂	物 性
80			mp 2/℃
81			mp 187℃

製造例1 化合物番号3. の化合物の製法、
 ヨウ化銅20.0g(0.105mole)のアンモニア性水溶液に580mlのエタノールに溶解したフェニルアセチレン10.7g(0.105mole)を注いだ。15分間攪拌した後、沈澱を分別し、水、エタノールおよびエーテルで洗浄し、フェニルアセチレン銅13.4gを得た。

窒素気流下、100mlのピリジンに溶解した7.1g(0.03mole)のp-ヨードアニソールに上記のフェニルアセチレン銅5.0g(0.03mole)を加え、10時間120°で攪拌した。放冷後、水で希釈し、エーテルで抽出し、有機層を塩酸、5%炭酸水素ナトリウム水溶液および水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧下に除去して得た粗生成物を活性炭で脱色し、熱メタノールから再結晶して6.2gの化合物3を得た(収率98.5%)。mp58-59℃

製造例2 化合物番号23の化合物の製法

窒素気流下、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムクロライド470mg(1mmole)とp-

ヨードトルエン 21.8g (0.1 mole) の 100 ml ジエチルアミン溶液の混合物にヨウ化銅(I) 9.5g (0.5 mmole) を加えた後、アセチレンガスを6時間室温で導入した。

減圧下にジエチルアミンを除き、水を加えてベンゼンで抽出した。有機層を濃縮した後、触媒を除くためにアルミナカラムを通し、溶媒を除去して粗生成物を得た。これをエタノールから再結晶し、19.5g の化合物 23 を得た (収率 85%)。mp 136℃

製造例 3 化合物番号 30 の化合物の製法

窒素気流下、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムアセテート 41.4g (0.8 mmole)、2-プロモチオフェン 52.6g (0.2 mole)、フェニルアセチレン 20.4g (0.2 mole) およびピペリジン 100 ml の混合物を 100℃ で 0.5 時間にわたり攪拌した。放冷後、エーテルで希釈し、残渣を口別した。口液を減圧下に濃縮し、粗生成物をエタノールより再結晶し、19g の化合物 30 を得た (収率 53%)。mp 50-50.5℃

希釈し、残渣を口別し、口液を減圧濃縮する。得られた粗生成物を減圧濃縮し、12.5g の目的物を得た (収率 88%)。bp 66-67℃/1mm

製造例 6 化合物番号 52 の化合物の製法

窒素気流下、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムクロライド 23.5g (0.05 mmole) と 1-プロモシクロペンテン 4.41g (30 mmole) およびフェニルアセチレン 3.06g (30 mmole) のジエチルアミン 60 ml 溶液を室温で 3 時間攪拌した。減圧下にジエチルアミンを除き、水を加えてベンゼンで抽出し、有機層をアルミナカラムを通した後、濃縮して粗生成物を得た。これを減圧蒸留し、4.53g の目的物を得た (収率 90%)。bp 90℃/1mm

製造例 7 化合物番号 55 の化合物の製法

酢酸銅(II)・一水塩 14.7g (0.074 mole)、メタノール 150 ml、ピリジン 149 ml の均一溶液に室温でフェニルアセチレン 3.7g (0.036 mole) のメタノール 50 ml 溶液を滴下した。60-70℃ で 3 時間攪拌し、混合物を 18N-硫酸に注いだ。エーテルで抽出し、有機

製造例 4 化合物番号 32 の化合物の製法

窒素気流下、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムクロライド 23.5g (0.5 mmole) とヨウ化銅(I) 9.0g (1 mmole)、2-プロモピリジン 31.6g (0.2 mole) およびフェニルアセチレン 20.4g (0.2 mole) のジエチルアミン溶液を室温で 3 時間にわたり攪拌した。減圧下にジエチルアミンを除き、水を加えてベンゼンで抽出し、有機層を濃縮した後、触媒を除くためにアルミナカラムを通し、溶媒を除去して粗生成物を得た。これをエタノールより再結晶して 32.2g の化合物 32 を得た (収率 90%)。mp 34℃

製造例 5 化合物番号 51 の化合物の製法

窒素気流下、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムアセテート 20.7g (0.4 mmole)、1-プロモプロペン 12.1g (0.1 mole)、フェニルアセチレン 10.2g (0.1 mole) およびトリエチルアミン 80 ml の混合物を 100℃ で 1 時間にわたり攪拌した。放冷後、エーテルで

層を乾燥し、溶媒を除いた後、残渣をアルミナに吸着させ、ヘキサノール酢酸エチル (9:1) で抽出した。溶媒を除去後エタノールより再結晶して 3g の化合物 55 を得た (収率 80%)。mp 88-90℃

製造例 8 化合物番号 67 の化合物の製法

窒素気流下、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムクロライド 47.0g (1 mmole) と、1-プロモシクロヘキセン 16.1g (0.1 mole) の 100 ml ジエチルアミン溶液の混合物にヨウ化銅(I) 9.5g (0.5 mmole) を加えた後アセチレンガスを6時間室温で導入した。減圧下にジエチルアミンを除き、水を加えてベンゼンで抽出した。有機層をアルミナカラムに通し、減圧濃縮後、減圧蒸留して 12.5g の目的物を得た (収率 70%)。bp 126-128℃/3 mm

製造例 9 化合物番号 71 の化合物の製法

窒素気流下、ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムクロライド 47.0g (1 mmole) とトランス-3-プロモアクリル酸メチル 16.5g

(0.1 mole) の 100 ml ジエチルアミンと 10 ml トリエチルアミン溶液の混合物にヨウ化銅(II) 9.5 g (0.5 mmole) を加えた後、アセチレンガスを5時間室温で導入した。減圧下にアミンを除き、水を加えてベンゼンで抽出した。有機層をアルミナカラムを通し、減圧濃縮後、エタノールから再結晶して10gの化合物7を得た(収率60%)。mp / 20℃

本発明組成物の有効成分化合物は必要によりペンタクロロニトロベンゼン(PCNB)、ビス(ジメチルチオカルバモイル)ジスルフィド、テトラクロロイソフタロニトリル、3-ヒドロキシ-5-メチルイソオキサゾール、5-ニエトキシ-3-トリクロルメチル-1,2,4-チアジアゾール、N-(トリクロルメチルチオ)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシイミド、N-(1,1,2,2-テトラクロルエチルチオ)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシイミド、クロロピクリン等の殺菌剤や、1,2-ジブロムエタン、1,3-ジクロロプロパンおよび1,2-

ジクロロプロパン、ビス(2-クロロ-1-メチルエチル)-エーテル、プロモetan、N-メチルジチオカルバミン酸ナトリウム(アンモニウム)等の殺線虫剤や有機燐系殺虫剤、カーバメイト系殺虫剤、塩素系殺虫剤または各種除草剤、肥料製剤と混合して、或いは混合剤として使用することも可能である。

つきに本発明の殺線虫組成物の効果を試験例によつて示す。

試験例1

供試験虫はアルファアルファのカルスより室内培養したミナミネグサレセンチュウ(*Pratylenchus Coffeae*)である。各薬剤を1%濃度になるようにメタノールに溶解し、これを、0.1%EPAN 420水溶液で希釈して所定の濃度とした。各希釈液を10mlづつシラキウス時計皿に分注し、線虫を時計皿当たり150~200頭入れ、暗黒下、25℃で48時間生育管理した。

その後、双眼顕微鏡下で生死を調査して殺線虫率を求めた。試験は4回くり返して実施した。そ

の結果は第2表に示す通りである。

化合物番号	化学構造式	殺線虫率 (%)		
		500 (μM)	150 (μM)	50 (μM)
1		98.5	96.3	61.2
7		97.3	95.5	70.0
23		40.5	35.2	23.0
46		99.6	99.3	96.9
30		99.9	99.5	97.2
34		98.2	97.7	95.5
32		99.8	97.8	91.5
39		99.5	96.1	96.2
48		46.4	90.2	54.3
53		95.5	90.1	55.8
55		90.7	80.5	69.0
61		41.1	36.0	24.5
65		90.5	87.6	50.5

化合物番号	化学構造式	殺線虫率 (%)		
		500 (μM)	150 (μM)	50 (μM)
74		99.2	96.3	85.1
		97.1	94.3	55.3
		60.0	50.4	

※1. ジブエニルアセチレン(トラン)；特許出

願中(特開昭54-168799号)

※2. S-メチル-N-(メチルカルカールベロキシ)

チオアセトイミデート

試験例 2

試験例 1 と同様に、アルファアルファのカルスにより室内培養したミナミネグサレセンチュウ (Pratylenchus Coffeae) を使用した。各検定薬剤は 20 倍乳剤に調製して使用した。製剤の内容は本発明に使用する各化合物 20 重量部、キシレン 70 重量部およびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 10 重量部を混合して乳剤とした。本製剤を水で希釈して所定の濃度とした。各希釈液を 10 ml ずつシラキウス時計皿に分注し、線虫を 1 時計皿当り 150~200 頭入れ、暗黒下 25℃ で 48 時間生育管理した。

その後、双眼顕微鏡下で生死を調査して殺線虫率を求めた。試験は 5 回くり返し実施した。その結果は第 3 表に示す通りである。

第 3 表

化合物番号	化学構造式	殺 菌 虫 率 (%)	
		500(μ M)/50(μ M)	50(μ M)
3		96.3	88.4
6		99.5	90.5
9		90.5	86.1
14		60.0	50.2
19		35.5	21.0
26		40.5	25.3
31		99.9	98.3
42		95.9	60.5
58		99.1	96.5
69		89.1	49.2
77		65.1	50.5
78		90.5	51.2

第 1 頁の続き

⑦発 明 者 玄盛培

東京都葛飾区金町2-27-12

⑧発 明 者 森正明

東京都文京区向丘2-33-9 松

井方

⑨発 明 者 赤平麓郎

東久留米市学園町1丁目13-14